Zur Kenntnis der tertiären α-Oxysäuren der aliphatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Hans Maehlmann
aus Emden.

Tag der Promotion: 25. September 1913.

390

Referenten:

Prof. Dr. **Beckmann.**

Prof. Dr. **Thoms.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstr. 39.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

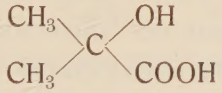
https://archive.org/details/IA41547017_0070

Allgemeiner Teil.

Von den höheren tertiären α-Oxysäuren der aliphatischen Reihe, also den Homologen der Glykolsäure, in welcher die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkylreste ersetzt sind:

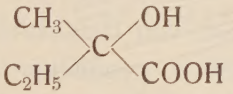
kennt man nur wenige.

Von diesen seien genannt die Dimethylglykolsäure oder α-Oxyisobuttersäure



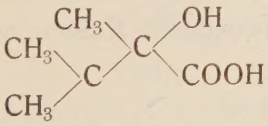
vom Smp. 79°

die Methyl-äthylglykolsäure (eine α-Oxyvaleriansäure)



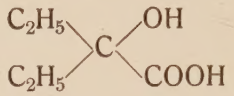
vom Smp. 66°

zwei α-Oxycapronsäuren, nämlich die Methyl-isopropylglykolsäure:



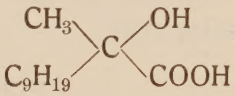
vom Smp. 63° bzw. 75—77°

und die Diäthylglykolsäure



vom Smp. 79,5°

Neuerdings hat sich zu dieser Gruppe eine von dem Franzosen Carette[1] dargestellte gesellt: die als β-Oxyundekan-β-carbonsäure bezeichnete Verbindung von der Strukturformel:



An anderer Stelle (Centralbl. 1902, 745) wird ihr die Benennung Methyl-nonyl-carbinol-carbonsäure beigelegt.

Es erschien von Wert, die Kenntnis der Säuren dieser Reihe zu vergrößern. Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Professor Dr. Thoms habe ich mich daher im Pharmazeutischen Institute der Universität Berlin mit dem Studium von 4 tertiären α-Oxysäuren der aliphatischen Reihe beschäftigt, von denen die eine bereits von Carette dargestellt, die übrigen drei aber noch unbekannt waren.

Zur Synthese dieser Säuren benutzte ich das bekannte Verfahren der Anlagerung von Blausäure an Ketone und nachherige Verseifung der so gebildeten Oxynitrile.

Wegen der zum Teil schwierigen Beschaffung der erforderlichen Ausgangsmaterialien, hat man wohl bisher von der Darstellung der nun vorliegenden Säuren Abstand genommen. Die hierzu notwendigen Ketone wurden von

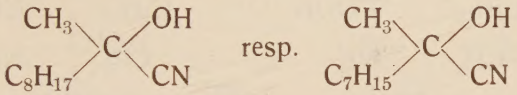
---

1. Compt. rend. 131, 1225.

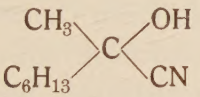
mir teilweise synthetisch erhalten, wie das Normal-Methyl-oktylketon und das Normal-Methyl-hexylketon

$$(CH_3\,CO\,.\,C_8\,H_{17} \text{ und } CH_3\,COC_6\,H_{13}),$$

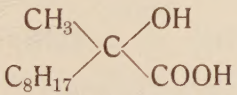
teils aus einem mir von Herrn Geheimrat Thoms gütigst zur Verfügung gestellten Winter-Rautenöl von der in Algier vorkommenden Ruta bracteosa gewonnen. In Anlehnung an das von Carette (C. r. de l'Académie des sciences 134, 178) mitgeteilte Verfahren, welches mir in einigen Punkten zu verbessern gelungen ist, war es mir möglich, zunächst die Oxynitrile



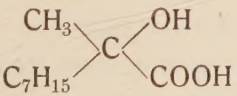
und



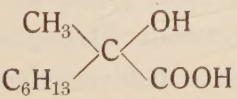
und daraus die folgenden tertiären Säuren darzustellen:



Methyl-oktyl-Glykolsäure

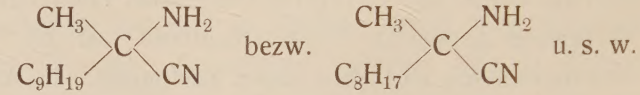


Methyl-heptyl-Glykolsäure

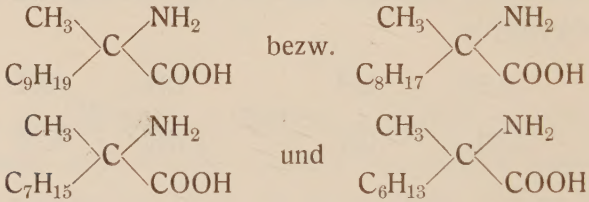


Methyl-hexyl-Glykolsäure

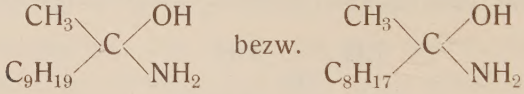
Die nebenher bei der Einwirkung von Cyanammonium oder, wie hier, Ammoniak und Blausäure auf Aldehyde oder Ketone nach E. Fischer (B. 39, 330) ev. entstandenen Aminofettsäurenitrile, also hier



bezw. die durch Verseifung derselben ev. entstandenen Säuren (α-Aminofettsäuren):



wurden wegen der geringen Qantität, die in Frage kam, keiner näheren Untersuchung unterzogen. Auch die als Zwischenprodukte entstehenden Säureamide wie



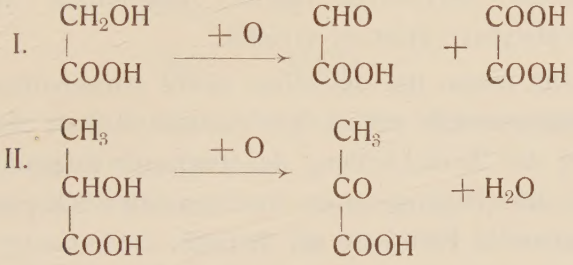
wurden nicht weiter berücksichtigt.

Es wurde versucht, die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sowie einer Carboxylgruppe in den erhaltenen Säuren durch die Darstellung einer Reihe von Derivaten zu erweisen.

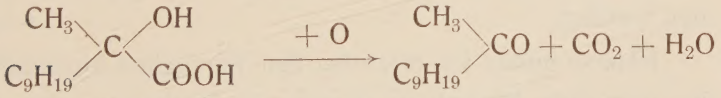
Von Interesse erschien ferner das Studium des Verhaltens dieser Säuren bei der Oxydation.

Bekannt war schon, daß im allgemeinen tertiäre Alkoholsäuren, zu denen die hier in Frage stehenden neuen

Verbindungen zu zählen sind, bei der Oxydation Ketone unter Bildung von CO_2 und H_2O abspalten und sich dadurch wesentlich von den primären (I) und den sekundären (II) Alkoholsäuren unterscheiden, bei denen man bei der Oxydation aus primären Oxysäuren Aldehydsäuren bezw. Dikarbonsäuren und aus sekundären Oxysäuren Ketonsäuren erhält:



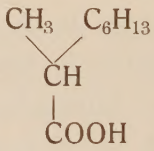
Tatsächlich gelang es, die zu Versuchen herangezogenen tertiären α-Oxysäuren zu Ketonen zu oxydieren, wobei das Auftreten von Kohlendioxyd beobachtet werden konnte. Die gebildeten Ketone konnten als Semicarbazone gefaßt und identifiziert werden. Es war also die Oxydation hier in Uebereinstimmung mit dem an der Hand früherer Erfahrungen vorausgesehenen Verlauf vor sich gegangen, der in folgender Formel zum Ausdruck kommt:



Nach H. Meyer M. 22 698 (1901), Lux M. 29, 771 (1908) und Erlenmeyer (B. 10, 638; B. 14, 1319) verhalten sich die Oxysäuren bei der Einwirkung von conc. Salzsäure, Thionylchlorid oder Schwefelsäure derart, daß die

α-Oxysäuren dadurch mehr oder weniger leicht zerfallen in Ameisensäure und Aldehyde bezw. Ketone. Weiter findet sich in der Literatur der Hinweis, daß auch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure eine Aufspaltung der α-Oxysäuren bewirkt. Durch gleichmäßig gesteigerte Versuche mit verschieden starker Schwefelsäure gelang es mir, die Abspaltung von Keton bei einer der von mir dargestellten Oxysäuren durch Anwendung von 50% Schwefelsäure glatt zu erzielen.

Bei einem mit derselben Säure vorgenommenen Reduktionsversuch mittels Jodwasserstoffsäure konnte ich neben der Zurückbildung des zugrunde liegenden Ketons auch die Bildung einer der benutzten Oxysäure entsprechenden Fettsäure der Formel:



also einer Iso-Oktylcarbonsäure bezw. Methyl-Hexylmethancarbonsäure beobachten.

Wegen Mangels an Material mußte von Reduktionsversuchen bei den übrigen α-Oxysäuren Abstand genommen werden.

Ebenso mußte ich mich bei den Versuchen hinsichtlich des optischen Verhaltens sowie des Verhaltens bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck auf das Studium dieser Eigenschaften bei einer der neu dargestellten Oxysäuren, nämlich der Methyl-Hexyl-Glykolsäure beschränken. Ueberdies war ein analoges Verhalten bei den übrigen,

ganz gleich gebauten Verbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

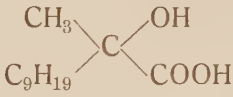
Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck konnte ich an dem erhaltenen Produkt keine Veränderung gegenüber der ursprünglichen Säure bemerken und befinde mich mit dieser Beobachtung im Einklang mit A. Markownikow (A. 153, *232*), der die α-Oxyisobuttersäure

hinsichtlich ihres Verhaltens nach dieser Richtung mit dem gleichen Ergebnis studierte.

Zum Schluß war es noch naheliegend, die hier synthetisch gewonnenen Säuren, da dieselben je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, einer Untersuchung hinsichtlich ihres optischen Verhaltens zu unterziehen. Wie zu erwarten, erwiesen sich die Säuren als optisch inaktiv, wie die synthetisch gewonnene gewöhnliche Milchsäure. Es war daher die Annahme berechtigt, daß es sich auch in dem vorliegenden Falle um racemische Verbindungen handele. Diese Annahme ließ sich bestätigen, da es mit Hilfe der Strychninsalze möglich war, die ursprünglich inaktive Säure in die beiden optischen Komponenten zu zerlegen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Methyl-nonyl-glykolsäure.



Analog der von Carette (C. r. 131, 1225—27) angegebenen Vorschrift für die Darstellung seiner β-Oxyundekan-β-carbonsäure resp. Methyl-nonylcarbinol-carbonsäure wurde diese Verbindung auch von mir erhalten, jedoch fand ich die Ausbeute nach Qualität und Quantität wesentlich günstiger ausfallend, wenn man es vermied, die Reaktionsmasse zu dunkel werden zu lassen. Ich kann meine bei den verschiedenen Säuren in dieser Richtung gemachten Erfahrungen dahin zusammenfassen, daß die Ausbeute um so besser wird, je farbloser das Reaktionsgemisch im Verlaufe des ganzen Prozesses bleibt. Zu dem Zweck ließ ich eine Mischung von

20 g Normal-Methyl-nonylketon mit
5 g wasserfreier Blausäure und
10 Tropfen conc. Ammoniak (30%),

die nach eintägigem Stehen ¾ Stunden lang auf dem Wasserbade einer Temperatur von 40—50° ausgesetzt war, acht Tage lang im Dunkeln stehen. Noch vorteilhafter ist es, diese Zeit um einige Tage zu verlängern. Das so erzielte Produkt war bei weitem nicht so braun gefärbt

wie das bei einem anderen Versuch auf gleiche Weise, aber ohne diese Vorsichtsmaßregel erhaltene. Nachdem eine kleine Probe mit Erfolg auf Stickstoff geprüft war, wurde das ganze, schwach gelbe Nitrilgemisch in viel trockenem Aether gelöst und mit grobkörniger Tierkohle entfärbt, die vor dem Gebrauch zur Beseitigung etwaiger ammoniakalischer Produkte wiederholt mit Säure, dann mit Wasser ausgekocht und endlich ausgeglüht war. Die nun fast farblose, ätherische Nitrillösung ließ ich nach intensivem Durchschütteln mit einer conc. (etwa 35%) Natriumbisulfitlösung über Nacht über dieser stehen. Dann wurde nach Beseitigung des Aethers, der vorher durch Waschen mit Wasser von den letzten Spuren der Natriumbisulfitlösung befreit und darauf mit Kalziumchlorid getrocknet worden war, das so ketonfrei erhaltene Nitril verseift, und zwar verwandte ich dazu einen Kolben mit eingeschliffenem Glasrohrstöpsel, dessen Glasrohr mit dem Mantel eines Liebigschen Kühlers umgeben worden war. In diesem Apparat wurde das Nitril mit 100 g 38%iger Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen hatte sich über dem abgeschiedenen Ammoniumchlorid eine ölige, gelbliche Schicht gebildet, die nur langsam in der Kälte erstarrte. Wurde die Verseifung des Nitrils mit 50-prozentiger Schwefelsäure bewirkt, so erzielte ich ein qualitativ besseres Resultat. Im weiteren Verlauf der Arbeit zog ich daher die Verwendung von Schwefelsäure zur Verseifung vor. Die ganze Reaktionsflüssigkeit wurde wiederholt mit Aether durchgeschüttelt, der Aether mit Wasser gewaschen und schließlich zur Bindung der Säure so lange

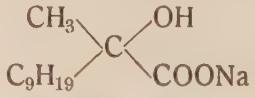
mit einer 10%igen wässerigen Kaliumkarbonatlösung geschüttelt, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Zur Beseitigung der letzten Anteile unverseift gebliebenen Nitrils wurde die Kaliumkarbonatlösung ausgeäthert und mit verdünnter (20%) Schwefelsäure angesäuert. Mehr noch empfiehlt es sich, zum Ansäuern der Kaliumkarbonatlösung Weinsäure zu verwenden. Die durch das Ansäuern als ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche abgeschiedene Säure wurde in Aether aufgenommen, der nach dem Trocknen und Verdampfen die Säure in guter Ausbeute hinterließ. Zur Reinigung wurde die Säure noch mehrmals in das Kaliumsalz übergeführt und dieses dann, wie vorstehend angegeben, mit Weinsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure kristallisierte ich wiederholt aus wasserfreiem Aether um. Dabei wurden rein weiße Kristalle vom Smp. = 46° erhalten.

Analyse:

0,2168 g Subst. 0,5290 g CO_2
0,2170 g H_2O

Für $C_{12}H_{24}O_3$
Ber.: C 66,67; H 11.11.
Gef.: C 66,55; H 11,20.

Darstellung des Natriumsalzes der Methyl-nonylglykolsäure.



Zur Bestimmung der Basizität der vorliegenden Säuren

bediente ich mich der Analyse der Metallsalze derselben. Es zeigte sich, daß nur je ein Salz aus dem betreffenden Metalloxyd bezw. -karbonat erhältlich war, also eine einbasische Säure vorlag.

Zur Darstellung des Natriumsalzes der Methyl-nonylglykolsäure wurden 5 g der reinen Säure mit der berechneten Menge Natriumkarbonat, das in wenig Wasser gelöst war, zusammengebracht und zwar gelangte ein kleiner Ueberschuß an Säure zur Anwendung, der dann mit Aether wieder entfernt wurde. Die filtrierte, wässerige Natriumsalzlösung wurde möglichst schnell im Vakuum zur Trockne gebracht.

Analyse des $C_{12}H_{23}O_3Na$.
0,1862 g Subst.: 0,3952 g CO_2
0,1620 g H_2O

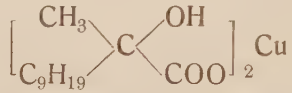
Für $C_{12}H_{23}O_3Na$:
Ber.: C 57,98; H 9,66.
Gef.: C 57,89; H 9,73.

Zur Bestimmung des Natriums wurde nicht der im Schiffchen bei der Elementaranalyse als Soda zurückgebliebene Rückstand benutzt, sondern es wurde die Substanz in besonderer Probe nach Kämmerer bei möglichst niedriger Temperatur im Platintiegel verkohlt. Nach dem Erkalten brachte ich einige Kristalle reinen Ammoniumsulfates zu der kohligen Masse, spülte diese mit etwas Wasser vorsichtig zusammen, erhitzte zunächst gelinde und glühte dann bis zur Gewichtskonstanz.

0,1170 g Subst.: 0,0698 g Na_2SO_4.

Für $C_{12}H_{23}O_3Na$:
Ber.: Na 9,70.
Gef.: Na 9,69.

Kupfersalz der Methyl-nonyl-glykolsäure.



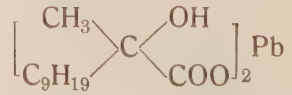
Bläuliches amorphes Pulver.

Aus 1 g des gut getrockneten Natriumsalzes fällte ich mit der berechneten Menge reinen Kupfersulfates das schwer lösliche Kupfersalz, das durch wiederholtes Waschen mit Wasser von Natriumsalz befreit und getrocknet wurde. Das Metall dieses Kupfersalzes wurde in der bei organischen Substanzen üblichen Weise durch Glühen, zuletzt unter Zusatz weniger Tropfen einer conc. wässerigen Lösung von Ammoniumnitrat als Kupferoxyd bestimmt.

Analyse.

0,1110 g Subst.: 0,0178 g CuO entsprechend 0,0142 g Cu.
Für $(C_{12}H_{23}C_3)_2Cu$:
Ber.: Cu 12,90.
Gef.: Cu 12,87.

Bleisalz der Methyl-nonyl-Glykolsäure.



Weißes amorphes Pulver.

In ähnlicher Weise und aus einer wässerigen Lösung

von 0,5 g des obigen Natriumsalzes der Methyl-nonyl-glykolsäure mit der berechneten Menge von in wenig Wasser gelöstem Bleinitrat wurde das wasserunlösliche Bleisalz gefällt, gut gewaschen und getrocknet. Das erhaltene amorphe Produkt rauchte ich in bekannter Weise mit Schefelsäure ab und bestimmte das Bleisulfat.

Analyse:

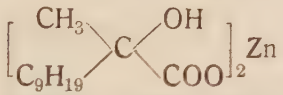
0,2834 g Subst.: 0,1347 g $PbSO_4$.

Für $(C_{12}H_{23}O_3)_2Pb$:

Ber.: Pb 32,49.

Gef.: Pb 32,47.

Zinksalz der Methyl-nonyl-glykolsäure.



Weißes amorphes Pulver.

Auch mit Zink bildet die Säure ein unlösliches Salz. In analoger Weise, wie vorher, wurde zur Darstellung des Zinksalzes aus einer wässerigen Lösung von 1 g des methyl-nonyl-glykolsauren Natriums das Zinksalz mit der berechneten Menge reinen Zinksulfates gefällt und nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Trocknen das Zink dann als Zinkoxyd bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz im Porzellantiegel mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, zur Vermeidung des Spritzens bei niedriger Temperatur abgeraucht, der Rückstand vorsichtig weiter erhitzt und schließlich bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Analyse:

0,1468 g Subst.: 0,0241 g ZnO entsprechend 0,1928 g Zn.

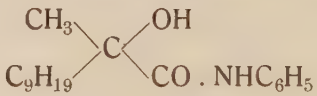
Für $(C_{12}H_{23}O_3)_2Zn$:

Ber.: Zn 13,20.

Gef.: Zn 13,13.

Da auch Säureanilide und -toluide gelegentlich zur Charakterisierung von Säuren benutzt werden, so versuchte ich die von mir erhaltenen Säuren mit Anilin resp. p-Toluidin unter Wasserabspaltung zu verketten. Die Anilid- bezw. Toluidbildung gelang beim Erhitzen der Komponenten verhältnismäßig schnell.

Darstellung des Anilides der Methyl-nonyl-glykolsäure.



1,5 g der Säure kochte ich mit 0,6 g frisch destilliertem Anilin 4 Stunden lang am Rückflußkühler. Die über Nacht stehen gelassene Reaktionsmasse wurde dann durch Reiben an den Gefäßwandungen fest und konnte, nachdem das unangegriffene Anilin mit Wasserdämpfen abgetrieben war, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petroläther schließlich in rein weißen glitzernden Blättchen vom Schmelzpunkt 72° erhalten werden.

Analysen:

0,1305 g Subst.: 5,4 ccm N (760 mm, 14°).

0,1632 g Subst.: 0,4444 g CO_2; 0,1470 g H_2O.

Für $C_{18}H_{29}O_2N$:

Ber.: N 4,81; C 74,18; H 10,02.

Gef.: N 4,92; C 74,26; H 10,08.

Darstellung des p.-Toluides der Methyl-nonyl-glykolsäure.

In ähnlicher Weise wie das Anilid ließ sich auch das p-Toluid der Säure gewinnen, und zwar wurden 2 g der reinen Methyl-nonyl-glykolsäure mit 1 g exsikkatortrockenem p-Toluidin 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und wie vorher beim Anilid angegeben, behandelt. Die Anlagerung verlief ganz analog, nur wurde das gelbliche Reaktionsprodukt nach Beendigung des Kochens viel schneller — etwa nach ½ Stunde — fest. Weiße, glitzernde Kristallblättchen aus Petroläther. Schmelzpunkt 85°.

Analysen:

0,1328 g Subst.: 5,2 ccm N (761 mm, 14°).

0,1572 g Subst.: 0,4304 g CO_2; 0,1446 g H_2O.

Für $C_{19}H_{31}O_2N$:

Ber.: N 4,59; C 74,75; H 10,16.

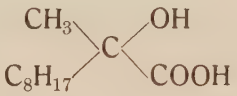
Gef.: N 4,65; C 74,67; H 10,28.

Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsversuch mit der Methyl-nonyl-glykolsäure.

Es wurde zur Feststellung der Hydroxylgruppe versucht, eine Acetylierung bezw. Benzoylierung vorzunehmen, jedoch gelang dieses weder bei Anwendung der viel benutzten Methode Liebermann, nach der die zu acetylierende Substanz mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von frisch geschmolzenem Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht wird, noch nach der Methode Einhorn-

Holland, die Acetylierung bezw. Benzoylierung in saurer Lösung mit Pyridin vorschlägt, noch war eine Benzoylierung nach der üblichen Methode Schotten-Baumann zu erzielen. Der Grund für den negativen Ausgang aller dieser Versuche ist wohl darin zu suchen, daß tertiäre α-Oxysäuren, wie auch schon von anderer Seite beobachtet, Acylierungsversuchen widerstehen.

Darstellung der Methyl-oktyl-glykolsäure.



Das zur Darstellung der Methyl-oktyl-glykolsäure erforderliche Normal-Methyl-oktyl-keton:

wurde von mir synthetisch dargestellt, und zwar bediente ich mich dazu der Trockendestillation der Baryumsalze der Essigsäure und der Normal-Nonylsäure, die im Vakuum vorgenommen wurde. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es zweckmäßig, das trockene Gemisch der beiden scharf getrockneten Baryumsalze

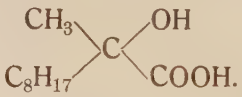
also des Bariumnonylates und des Bariumacetates nur in kleinen Portionen von ca. 10 g in möglichst dünner Schicht

in Retorten bei einem Vakuum von ca. 15 mm zu erhitzen. Vorteilhaft erweist sich auch neben der Verwendung eines gewissen Ueberschusses an Bariumacetat (auf 6 Teile Bariumacetat etwa 4 Teile Bariumnonylat) einen kleinen Zusatz von fein gepulvertem Aetzkalk dem Reaktionsgemisch beizufügen, um während der Operation eine lockere, ihr Zersetzungsprodukt leicht abgebende Masse zu haben.

Das zur Darstellung des Ketons benutzte Bariumnonylat wurde erhalten durch Auflösen von Nonylsäure in erwärtem, ammoniakalischem Weingeist unter Zusatz einer überschüssigen wässerigen Baryumchloridlösung, Ausfällen und vielfaches Auswaschen mit Wasser. Das Destillationsprodukt wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt, und zwar fand ich, daß die Darstellung der Bisulfitverbindungen, wenigstens der im Verlaufe dieser Arbeit vorkommenden Ketone ganz unvergleichlich schneller und erschöpfender vor sich geht, wenn man die betreffenden Ketone in alkoholischer Lösung (gleiche Teile Keton und Alkohol) der konzentrierten, frisch bereiteten Natriumbisulfitlösung darbot. Das so hergestellte Additionsprodukt wurde nach dem Absaugen im Scheidetrichter mit Aether übergossen und mit 5 % Natronlauge zerlegt. Das vom Aether aufgenommene n-Methyl-oktylketon blieb beim Abdestillieren desselben als gelbliche Flüssigkeit zurück. Sie wurde mit trockenem Natriumsulfat entwässert und einer mehrfachen Rektifikation im Vakuum unterzogen, wodurch ich ein bei 211 ° (gewöhnl. Druck) siedendes Produkt erhielt. 15 g dieses reinen n-Oktyl-methylketon gab ich mit 5 g wasserfreier Blau-

säure und 8 Tropfen konz. (30 %) Ammoniak unter Eiskühlung zusammen, erwärmte am anderen Tage gelinde auf dem Wasserbade 1 Stunde lang und verseifte nach 8-tägigem Stehen im dunklen Gefäß wie vorher angegeben. Die wiederholt gereinigte Säure wurde erst nach längerem Stehen in der Kälte fest, wenn für eine Verteilung der Säure in dünner Schicht auf Uhrgläsern gesorgt war. Die schließlich rein weiß erhaltenen Kristallnadeln zeigten den Schmelzpunkt 41 °. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzin, Aether, Chloroform, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem.

Analysen
der Methyl-oktyl-glykolsäure:

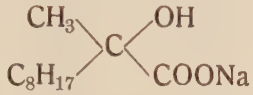


0,1546 g Subst.: 0,3692 g CO_2; 0,1520 g H_2O.
Für $C_{11}H_{22}O_3$:
Ber: C 65,36; H 10,89.
Gef.: C 65,16; H 11,01.

Darstellung des Natrium-, Kupfer-, Zink- und Bleisalzes der Methyl-oktyl-glykolsäure.

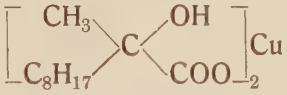
Wie bei der vorigen, wurden auch bei dieser Säure einige Metallsalze zur Basizitätsbestimmung herangezogen und deshalb in etwas größerer Menge das Natriumsalz und daraus durch Umsetzung Kupfer-, Zink- und Bleisalze dargestellt, welche im Aussehen den betreffenden Salzen der Methyl-nonyl-glykolsäure entsprechen.

Methyl-oktyl-glykolsaures Natrium.



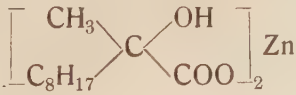
0,2526 g Subst.: 0,5206 g CO_2; 0,2122 g H_2O.
0,1632 g Subst.: 0,1034 g Na_2SO_4.
Für $C_{11}H_{21}O_3Na$:
Ber.: C 56,30; H 9,38; Na 10,26.
Gef.: C 56,21; H 9,39; Na 10,23.

Methyl-oktyl-glykolsaures Kupfer.



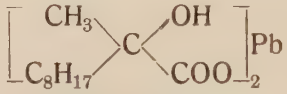
Bestimmung des Kupfers als Oxyd:
0,1070 g Subst.: 0,0182 CuO.
Für $(C_{11}H_{21}O_3)_2Cu$:
Ber.: Cu 13,64.
Gef.: Cu 13,59.

Methyl-oktyl-glykolsaures Zink.



Bestimmung des Zinks als ZnO:
0,1526 g Subst.: 0,0264 g ZnO.
Für $(C_{11}H_{21}O_3)_2Zn$:
Ber.: Zn 13,98.
Gef.: Zn 13,90.

Methyl-oktyl-glykolsaures Blei.



Bestimmung des Bleis als Sulfat:

0,1820 g Subst.: 0,0905 g $PbSO_4$.

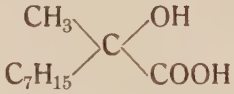
Für $(C_{11}H_{21}O_3)_2Pb$:

Ber.: Pb 33,98.

Gef.: Pb 33,97.

Darstellung der Methyl-heptyl-glykolsäure.

Wie im allgemeinen Teil erwähnt, wurde das zur Herstellung der



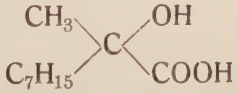
Methyl-heptyl-glykolsäure benötigte Keton:

das Methyl-normal-heptylketon, aus dem durch Vermittlung von Geheimrat Thoms von der Firma Heine & Co., Leipzig, freundlichst zur Verfügung gestellten Winterrautenöl, dem in Algerien destillierten Oel von Ruta bracteosa, gewonnen.

Aus 75 g dieses Oeles wurden die darin vorhandenen Säuren (Pelargonsäure u. a.) nach dem Verdünnen des Oeles mit dem gleichen Volumen Aether, durch Schütteln

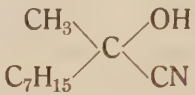
mit einer 2% Sodalösung herausgezogen. Die nach dem Behandeln mit Soda zurückbleibende ätherische Lösung wusch ich zunächst wiederholt mit Wasser. Dann nahm ich den vom Aether durch vorsichtiges Abdampfen befreiten Rückstand in dem gleichen Volum Alkohol auf und schüttelte wiederholt mit einer frisch bereiteten konz. wässerigen Natriumbisulfitlösung. Es kristallisieren alsbald die Bisulfit-Additionsprodukte der Ketone aus, die, nach dem Trocknen auf dem Tonteller, wiederholt mit Alkohol gewaschen und schließlich in der Wärme mit verdünnter Sodalösung zerlegt wurden. Nach dem Erkalten nahm ich die in Form einer öligen Schicht auf der Sodalösung schwimmende Ketonmenge in Aether auf und destillierte diesen ab. Das zurückbleibende, schwach fluoreszierende Oel entwässerte ich mit trockenem Natriumsulfat und trennte es durch fraktionierte Destillation in einen bei 195° und einen bei 233° siedenden Anteil. Es wurden so aus 75 g des vorliegenden Rautenöles ca. 25 g eines bei 195° siedenden, apfelsinenartig riechenden Ketons erhalten, dessen Semicarbazon bei 118° schmolz, während ein von dem höher siedenden Anteil, von dem ca. 10 g erhalten worden waren, dargestelltes Ketoxim einen Schmelzpunkt von 47° zeigte, so daß ersteres als n-Methyl-heptylketon, letzteres als n-Methyl-nonylketon anzusprechen war.

Darstellung der Methyl-heptyl-glykolsäure.

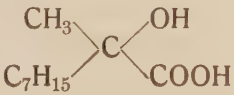


Aus 20 g des n-Methyl-heptylketons wurde analog der

Darstellung der vorher beschriebenen Säuren mit 5 g wasserfreier Blausäure und 10 Tropfen konz. Ammoniak das Oxynitril



und daraus durch Verseifung in der angebenen Weise die entsprechende Oxysäure der Formel:



erhalten, die in Uebereinstimmung mit den vorher besprochenen Oxysäuren demnach als Methyl-heptyl-glykolsäure zu bezeichnen ist.

Beim Zufügen der hier zur Verseifung verwendeten 38 % Salzsäure zu dem farblosen Nitril wurde das Auftreten einer Rötlichfärbung wahrgenommen, wie solche übrigens auch von andere Seite in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist (cf. Lehrbuch Meyer-Jacobson I, 1 p. 664 bei Verseifung von Nitrilen zu α-Oxysäuren: „. . . Unter Einfluß des Lichtes kompliziert sich der Vorgang durch Bildung zahlreicher Nebenprodukte . . .“; ferner Erlenmeyer A. 200, 120: „. . . Bei Anwendung 70 % Blausäure war die Mischung nach 1 Tag stark gebräunt . . .“). Nachdem die entstandene Säure wiederholt über das Kaliumsalz von unverseift gebliebenem Nitril und außerdem durch gründliches Waschen der dazu in Aether gelösten Säuren mit konz. Bisulfitlösung von den zurückgehaltenen Anteilen unveränderten Ketons befreit war, erhielt ich durch mehrfaches Aufnehmen in wasserfreiem Aether und Ver-

dunsten desselben schließlich farblose Nadeln, die einen Schmelzpunkt 38° zeigten und in ihren übrigen Eigenschaften, z. B. Löslichkeitsverhältnissen, den vorher abgehandelten Säuren glichen.

Analyse:

0,1532 g Subst.: 0,3576 g CO_2; 0,1478 g H_2O.

Für $C_{10}H_{20}O_3$:

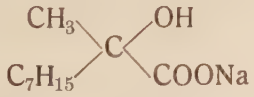
Ber.: C 63,80; H 10,72.

Gef.: C 63,66; H 10,80.

Darstellung des Natrium-, Kupfer-, Blei- und Zinksalzes der Methl-heptyl-glykolsäure.

Die Darstellung dieser Salze erfolgte analog derjenigen der Methyl-nonyl- und Methyl-oktyl-glykolsäure, mit deren entsprechenden Salzen diese Salze ebenfalls im Aussehen übereinstimmten.

Methyl-heptyl-glykolsaures Natrium.



0,1216 g Subst.: 0,2471 g CO_2; 0,0988 g H_2O.

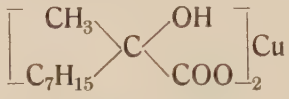
0,1436 g Subst.: 0,0965 g Na_2SO_4.

Für $C_{10}H_{19}O_3Na$:

Ber.: C 55,55; H 9,05; Na 10,95.

Gef.: C 55,42; H 9,08; Na 10,90.

Methyl-heptyl-glykolsaures Kupfer.



Bestimmung als CuO:

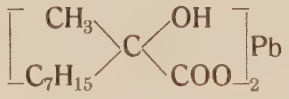
0,1210 g Subst.: 0,0219 g CuO.

Für $(C_{10}H_{19}O_3)_2$ Cu:

Ber.: Cu 14,52.

Gef.: Cu 14,46.

Methyl-heptyl-glykolsaures Blei.



Bestimmung als $PbSO_4$:

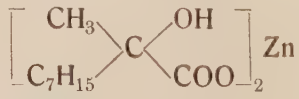
0,1326 g Subst.: 0,0690 g $PbSO_4$.

Für $(C_{10}H_{19}O_3)_2Pb$:

Ber.: Pb 35,62.

Gef.: Pb 35,55.

Methyl-heptyl-glykolsaures Zink.



Bestimmung als ZnO:

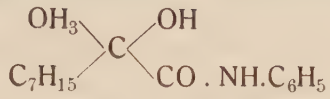
0,1354 g Subst.: 0,0250 g ZnO.

Für $(C_{10}H_{19}O_3)_2Zn$:

Ber.: Zn 14,87.

Gef.: Zn 14,83.

Darstellung des Anilides der Methyl-heptyl-glykolsäure.



Wie von den vorher erörterten Säuren wurde auch von der Methyl-heptyl-glykolsäure ein Säureanilid dargestellt.

Zu dem Zwecke kochte ich ein Gemisch von 2 g der gereinigten Methyl-heptyl-glykolsäure mit 1 g frisch destilliertem Anilin 2 Stunden am Rückflußkühler. Aus der erkalteten Reaktionsmasse, die durch Reiben an den Gefäßwandungen allmählich erstarrte, wurden durch 5—6-faches Umkristallisieren aus Petroläther weiße, glänzende Blättchen eines bei 86° schmelzenden stickstoffhaltigen Körpers erhalten, dessen Elementaranalyse auf obige Formel gut stimmende Werte gab.

Analysen:

0,1204 g Subst.: 5,4 ccm N (768 mm, 14°).

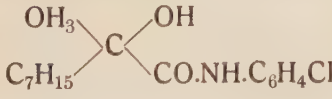
0,1402 g Subst.: 0,3760 g CO_2; 0,1210 g H_2O.

Für $C_{12}H_{25}O_2N$:

Ber.: C 73,00; H 9,50; N 5,32.

Gef.: C 73,14; H 9,65; N 5,39.

Darstellung des p.-Toluides der Methyl-heptyl-glykolsäure.



Durch 4stündiges Kochen am Rückflußkühler wurde aus 2 g reiner Methyl-heptyl-glykolsäure und 1,13 g

trockenem p-Toluidin das p-Toluid erhalten, das, aus Petroläther mehrfach umkristallisiert, weiße glänzende Blättchen darbot, deren Schmelzpunkt bei 101 ° lag.

Analysen:

0,1364 g Subst.: 5,8 ccm N (768,5 mm, 15 °).

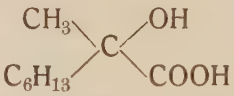
0,1224 g Subst.: 0,3308 g CO_2 0,1080 g H_2O.

Für $C_{17}H_{27}O_2N$:

Ber.: C 73,59; H 9,82; N 5,05.

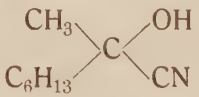
Gef.: C 73,71; H 9,87; N 5,09.

Darstellung der Methyl-hexyl-glykolsäure.



Das zur Darstellung dieser Säure erforderliche Ausgangsketon, das Normal-Methyl-hexylketon $CH_3.CO.C_6H_{13}$ wurde von der Firma Kahlbaum angefertigt und zeigte nach der Reinigung über das Bisulfit-Additionsprodukt den richtigen Siedepunkt von 173 °.

40 g des Ketons führte ich in der vorher beschriebenen Weise mit 10 g wasserfreier Blausäure + 20 Tropfen NH_3 konz. 30 % in das zugehörige Oxynitril



über, welches dann mit 100 g 50 % Schwefelsäure verseift wurde. Beim Zugeben der Säure zu dem farblosen Nitril bemerkte ich sofort ein intensive Rosafärbung des Nitrils, die bei längerer Einwirkung der Säure sich noch ver-

stärkte. Das Reaktionsprodukt mit Aether von der Mineralsäure getrennt, hinterbleibt als gelbliche ölige Masse, die zunächst nicht fest wird, da sie die letzten Anteile von unverändertem Ausgangsketon hartnäckig zurückhält. Dieses wurde in ätherischer Lösung mit konz. Natriumbisulfitlösung und dann mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen hinterließ der Aether ein geruchloses Produkt, das in der Kälte bald erstarrte. Wie vorher, über das Kaliumsalz gereinigt, erhielt ich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 36°. Die Säure ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich: in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroläther, dagegen wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser.

Analyse:

0,1490 g Subst.: 0,3376 g CO_2; 0,1398 H_2O.

Für $C_9H_{18}O_3$:

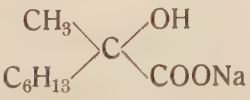
Ber.: C 62,06; H 10,42.

Gef.: C 61,79; H 10,50.

Darstellung des Natrium-, Kupfer-, Blei- und Zinksalzes der Methyl-hexyl-glykolsäure.

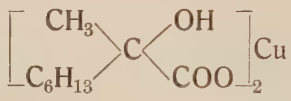
Die Darstellung dieser Salze erfolgte analog derjenigen der früher besprochenen Säuren, mit deren entsprechenden Salzen sie im Aussehen übereinstimmten.

Methyl-hexyl-glykolsaures Natrium.



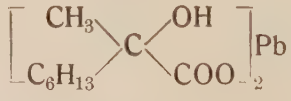
0,1551 g Subst.: 0,2952 g CO_2; 0,1218 g H_2O.
0,1322 g Subst.: 0,0956 g Na_2SO_4.
Für $C_9H_{17}O_3Na$:
Ber.: C 52,04; H 8,74; Na 11,72.
Gef.: C 51,91; H 8,78; Na 11,71.

Methyl-hexyl-glykolsaures Kupfer.



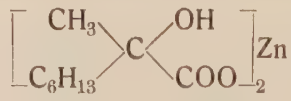
Bestimmung als CuO:
0,2854 g Subst.: 0,0554 g CuO.
Für $(C_9H_{17}O_3)_2Cu$:
Ber.: Cu 15,51.
Gef.: Cu 15,50.

Methyl-hexyl-glykolsaures Blei.



Bestimmung als $PbSO_4$:
0,2628 g Subst.: 0,1439 g $PbSO_4$.
Ber.: Pb 37,42.
Gef.: Pb 37,40.

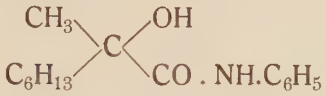
Methyl-hexyl-glykolsaures Zink.



Bestimmung als ZnO:
0,2584 g Subst.: 0,0510 g ZnO.

Für $(C_9H_{17}O_3)_2Zn$:
Ber.: Zn 15,90.
Gef.: Zn 15,80.

Darstellung des Anilides der Methyl-hexyl-glykolsäure.



Ein Gemisch von 2 g frisch destilliertem Anilin und 2,9 g der reinen Methyl-hexylglykolsäure wurde am Rückflußkühler 2—3 Stunden gekocht. Aus der am anderen Morgen zu einem gelben, kristallinischen Brei erstarrten Masse wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther und Benzin glänzende weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 85° erhalten.

Analysen:

0,1266 g Subst.: 6 ccm N (767,7 mm, 14°).
0,1244 g Subst.: 0,3300 g CO_2; 0,1042 g H_2O.
Für $C_{15}H_{23}O_2N$:
Ber.: C 72,26; H 9,30; N 5,63.
Gef.: C 72,35; H 9,37; N 5,69.

Darstellung des p-Toluides der Methyl-hexyl-glykolsäure.

Das auf gleiche Weise, wie das Anilid, erhaltene Kondensationsprodukt aus 1 g p-Toluidin + 1,62 g reiner Me-

thyl-hexyl-glykolsäure zeigte, aus Benzin umkristallisiert. weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 99 °, deren Elementaranalyse auf obige Formel stimmende Werte ergab:

Analysen:

0,3504 g Subst.: 1,6 ccm N (757 mm, 15 °).

0,1534 g Subst.: 0,4114 g CO_2; 0,1318 g H_2O.

Für $C_{16}H_{25}O_2N$:

Ber.: C 72,95; H 9,57; N 5,32.

Gef.: C 73,14; H 9,61; N 5,39.

Optische Aktivitat der tertiären α-Oxysäuren.

Da die vorstehend besprochenen tertiären α-Oxysäuren je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, so war es notwendig, sie auf ihre optische Aktivität zu prüfen bezw. festzustellen, ob eventuell racemische Gemische vorlagen. Von der Methyl-hexyl-glykolsäure stand mir ein etwas größeres Quantum zur Verfügung und versuchte ich mit dieser Säure eine Trennung in die optischen Antipoden auszuführen.

0,6 g der reinen Methyl-hexyl-glykolsäure in 6 ccm absolutem, vorher auf optische Aktivität mit negativem Resultat geprüftem Alkohol gelöst, zeigten im 5 cm-Rohr eines Polarisationsapparates, wie zu erwarten war, keine optische Aktivität.

Es wurde daher der Versuch gemacht, mit Hilfe der Strychninsalze eine Trennung in linksdrehende und rechtsdrehende Komponenten zu vollziehen. Zur Darstellung dieser Strychninsalze wurde die berechnete Menge reinen Strychnins in heißem Alkohol gelöst und mit der hinzuge-

fügten alkoholischen Lösung von 3 g der Säure eingedunstet. Der aus Wasser umkristallisierte Rückstand zeigte einen Schmelzpunkt von 118° und unter dem Mikroskop verschiedenartige Kristallformen.

Sie wurden durch fraktionierte Kristallisation zu trennen versucht. Inwieweit das mir vollständig gelungen ist, vermag ich mit Rücksicht auf die verhältnismäßig kleine Menge, die mir zur Verfügung stand, nicht zu sagen. Die schwerer löslichen, also zuerst auskristallisierenden Anteile sammelte ich gesondert. Sie wurden getrocknet, wiederholt mit Aether gewaschen und mit einer zehnprozentigen Natronlauge zerlegt; das dadurch zur Ausscheidung gebrachte Strychnin entfernte ich im Scheidetrichter mit Chloroform vollkommen. Die restierende, wässerige Alkalilösung der Methyl-hexyl-glykolsäure wurde mit stark verdünnter Schweselsäure angesäuert und die dadurch in öliger Form freigemachte organische Säure in Aether aufgenommen, der nach öfterem Waschen mit Wasser und darauf folgendem Trocknen mit Natriumsulfat beim Eindunsten ein gelbliches Oel hinterläßt, das auf seine optische Aktivität geprüft wurde. In der Tat konnte ich, nachdem ich durch qualitative Prüfung das Nichtvorhandensein von Stickstoff und damit von Strychnin festgestellt hatte, im Polarisationsapparate im 5 cm-Rohr eine Ablenkung nach links von 0,15° für eine 4% alkoholische Lösung feststellen.

Es hatten sich also hier beim Umkristallisieren aus Wasser die linksdrehenden Anteile, die demnach in Wasser schwerer löslich sein müssen, zuerst abgeschieden, wie das auch bei der Milchsäure bekannt ist.

Der Versuch lieferte also das Ergebnis, daß die synthetisch erhaltene Methyl-hexyl-glykolsäure sich in optisch aktive Komponenten spalten läßt. Es ist anzunehmen, daß die übrigen hier besprochenen tertiären α-Oxysäuren sich analog verhalten werden.

Oxydation der Methyl-hexyl-glykolsäure.

Die Oxydationsversuche mit der Methyl-hexyl-glykolsäure stellte ich in der Weise an, daß ein Gemisch von

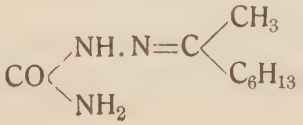
1 g der Säure mit
5 g Kaliumdichromat,
10 g 20 prozentiger Schwefelsäure und
85 g Wasser

2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, nachdem ein Glasrohr aufgesetzt war, dessen freies Ende eben unter die Oberfläche von vorgelegtem Wasser reichte. Nach Verlauf von 2 Stunden war das Reaktionsgemisch vollkommen dunkel geworden und zeigte, wie die erwähnte Vorlage ihrerseits in geringerem Grade, deutlich den charakteristischen Geruch des Normal-Methylhexylketons. Da angenommen werden mußte, daß die Hauptmenge des abgespaltenen Ketons in dem Reaktionsgemisch zurückgehalten war, wurde dieses der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei noch eine nicht unerhebliche Menge des öligen Produktes gewonnen werden konnte. Ich nahm es mit Aether auf, der nach dem Trocknen mit Calciumchlorid beim Eindunsten eine ölige, stark riechende, nahezu farblose Masse hinterließ. Sie wurde mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol aufgenommen und mit einer

frisch bereiteten konz. Natriumbisulfitlösung kräftig geschüttelt, wodurch fast sogleich ein dicker, weißer kristallinischer Niederschlag entstand. Da dieses Bisulfitadditionsprodukt nach dem Zersetzen mit Soda in der Wärme deutlich den Geruch des vermuteten Ketons zeigte, wurde der ganze Versuch in der angegebenen Weise mit der vierfachen Menge wiederholt. Aus dem daraus erhaltenen Bisulfitadditionsprodukt erhielt ich nach dem Zerlegen eine größere Menge des farblosen Oeles, so daß sich nach Vereinigung beider Ausbeuten insgesamt etwa 3 g desselben ergaben. Zu seiner Identifizierung führte ich es in das Semikarbazon über. Der in Alkohol aufgenommene Aetherrückstand wurde geschüttelt mit einer Lösung von:

5 g Semikarbazid-chlorhydrat und
5 g reines Kaliumacetat in
15 g Alkohol.

Die nach einiger Zeit beim Schütteln sich bildende, körnige, weiße Abscheidung wurde abfiltriert, zerrieben und wiederholt mit Wasser gewaschen, schließlich aus Methylalkohol umkristallisiert. Die erhaltenen weißen, blättchenartigen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 121°. Er stimmt überein mit dem für das Semikarbazon des Methylhexylketons angegebenen Schmelzpunkt, mit welchem das vorliegende Oxydationsprodukt identisch war, wie aus der Elementaranalyse hervorging:



Analysen:

I. 0,1396 g Subst.: 0,2984 g CO_2; 0,1302 g H_2O.

II. 0,2004 g Subst.: 3,8 ccm N (768 mm, 14°).

Für $C_9H_{19}ON_3$:

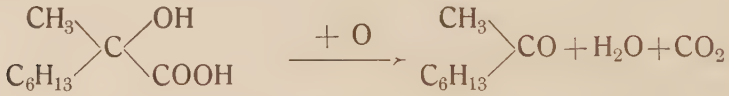
I. Ber.: C 58,35; H 10,34.

Gef.: C 58,30; H 10,42.

II. Ber.: N 22,71.

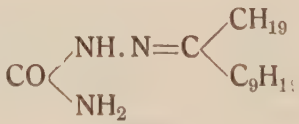
Gef.: N 22,79.

Die Oxydation der Methyl-hexyl-Glykolsäure war also, wie zu erwarten, im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Oxydation der Methyl-nonyl-glykolsäure.

Wie vorstehend die Methyl-hexyl-glykolsäure, wurde nun auch die Methyl-nonyl-glykolsäure einer Oxydation unterworfen. Das auch hier über das Bisulfitadditionsprodukt gereinigte Reaktionsprodukt konnte mit Hilfe des Semikarbazons als Methylnonyketon identifiziert werden, mit dem es außer nach dem bei 123° gefundenen Schmelzpunkt auch nach den Analysenwerten gut übereinstimmte:



Analysen:

0,1132 g Subst.: 0,2634 g CO_2; 0,1136 g H_2O.

0,1415 g Subst.: 2,2 ccm N (765 mm, 15°).

Für $C_{12}H_{25}O_3N$:

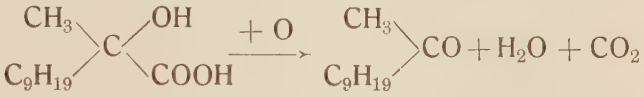
Ber.: C 63,38; H 11,16.

Gef.: C 63,46; H 11,23.

Ber.: N 18,50.

Gef.: N 18,55.

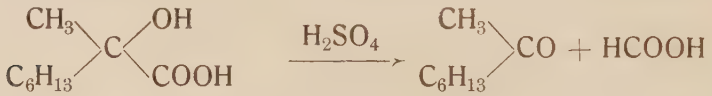
Es war also auch hier die Oxydation im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Abspaltung der Karboxylgruppe aus den tertiären α-Oxysäuren.

Um die Karboxylgruppe abzuspalten, wurden verschiedene Versuche ausgeführt. So wurde zunächst eine kleine Probe (1 g) der Methyl-hexyl-glykolsäure mit 20 g einer 5%igen Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht, dessen oberes Ende ein Glasrohr trug, welches eben unter der Oberfläche von vorgelegtem Wasser mündete. Um ein Zurücksteigen desselben zu verhindern, befand sich in etwa 20 cm Entfernung von der Wasseroberfläche in dem Glasrohr eine Kugel. Da nach zweistündigem Kochen die angewandte Säure unverändert auf der sauren Flüssigkeit schwamm und da außerdem in dem übergegangenen mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Reaktion eintrat, so wurde der Versuch nacheinander mit 10% Schwefelsäure und dann mit 20% wiederholt, in beiden Fällen mit dem gleichen negativen Erfolge. Erst bei Anwendung einer 50% Schwefelsäure konnte eine Einwirkung beobachtet werden: die destillierte Flüssigkeit reagierte mit ammo-

niakalischer Silbersösung. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das erwartete Methyl-hexylketon mit Wasserdämpfen abdestilliert, aus dem Destillat das Keton ausgeäthert, daraus nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Verdunsten des Aethers das Keton über die Bisulfitverbindung rein gewonnen und zu seiner Identifizierung in das Semikarbazon überführt; aus Alkohol unkristallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 121 ° und erwies sich als Semikarbazon des Normal-Methyl-hexylketons. Es war demnach die Einwirkung der 50% Schwefelsäure hier wohl im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Analysen:

des Semikarbazons:

0,1253 g Subst.: 0,2685 g CO_2; 0,1164 g H_2O.

0,1366 g Subst.: 2,6 ccm N (bei 768 mm und 15 °).

Für $C_9H_{19}ON_3$:

Ber.: C 58,35; H 10,34.

Gef.: C 58,44; H 10,40.

Ber.: N 22,71.

Gef.: N 22,80.

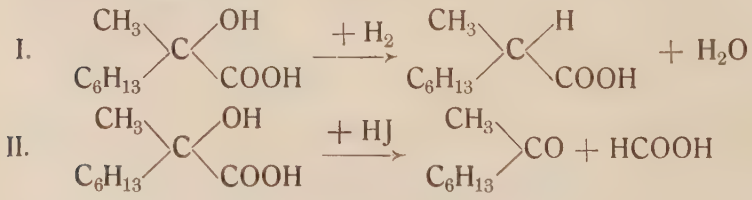
Reduktion der tertiären α-Oxysäuren.

Ein Gemisch von 3 g der Methyl-hexyl-glykolsäure mit 1 g reinem, feinpulverigen, roten Phosphor und 4 g Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1,96 wurde am Rückflußkühler etwa 2 Stunden lang gekocht. Nachdem das Ge-

misch dann nach dem Erhalten mit Wasser verdünnt worden war, zeigten sich auf der Oberfläche zahlreiche Oeltröpfchen, während das ganze Gemisch gleichzeitig einen deutlichen Geruch nach Normal-Methyl-hexyl-keton angenommen hatte. Nach einigem Stehen in der Kälte verschwanden die Oeltröpfchen und mit ihnen der erwähnte intensive Geruch. Es fand sich am Boden des Reaktionsgefäßes ein dicker, öliger, roten Phosphor einschließender Klumpen. Er wurde mit Aether behandelt, durch Filtrieren der Phosphor entfernt, der nun verbleibende gelblich braune Aetherauszug mit schwefliger Säure entfärbt und die Aetherlösung dann mit Wasser gewaschen. Zur Bindung der eventuell gebildeten Fettsäure wurde der auf diese Weise ganz farblos erhaltene Aether mit einer 10prozentigen Kalilauge geschüttelt. Dadurch mußte in der wässrigen gelben Alkalischicht die Fettsäure gebunden zurückgehalten werden, während in dem Aether nach mehrfachem kräftigen Schütteln mit Kalilauge nur das Keton zurückgeblieben sein konnte, welche Annahme auch durch die Bildung eines Semikarbazons bestätigt wurde. Nach der von Thoms (Ber. d. Ph. Ges. 1901) angegebenen Methode wurde der Aetherrückstand in wenig Alkohol aufgenommen, dann mit einer wässerigen Lösung von 2 g Semikarbazidchlorhydrat und der berechneten Menge Kalilauge kräftig geschüttelt, das dadurch alsbald ausgeschiedene weiße Produkt abgesaugt, in heißem Alkohol aufgelöst und in viel kaltes Wasser ausgegossen. Es war auf diese Weise möglich, ohne häufiges Umkristallisieren schnell zu einem reinen Produkt zu kommen, welches nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den richtigen

Schmelzpunkt von 121° des Semikarbazons des Normal-Hexylketons besaß. Die schwach gelb gefärbte, alkalische Lösung wurde beim Ansäuern mit 10%iger Salzsäure intensiv gelb bis hellbraun und schied dabei auf der Oberfläche eine ölige gelbe Flüssigkeit ab. Die Abscheidung des Oeles wurde durch Zusatz von Chlornatrium vervollständigt. Das Oel ging beim Schütteln mit Aether in diesen über. Den Aetherauszug wusch ich wiederholt mit Wasser und trocknete ihn schließlich mit trockenem Natriumsulfat. Der gelbliche Rückstand, der in der Kälte im Exsikkator nur langsam erstarrte, wurde durch Destillation bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Wegen Mangels an Material konnte das erhaltene, gelbliche, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Produkt nicht eingehender untersucht werden. Der Entstehung gemäß handelt es sich um eine Methyl-hexyl-methan-karbonsäure resp. Iso-oktyl-karbonsäure, die bisher noch nicht bekannt ist. Die Elementaranalyse ergab dafür passende Werte.

Die Reduktion hat sich vermutlich im Sinne der folgenden Formulierungen vollzogen:



Analysen:

I. Analyse des Semikarbazons:

0,1480 g Subst.: 2,8 ccm N (bei 769 mm, 14°).

0,1372 g Subst.: 0,2938 g CO_2; 0,1273 g H_2O.

Für $C_9H_{19}ON_3$:

Ber.: C 58,35; H 10,34.

Gef.: C 58,40; H 10,38.

Ber.: N 22,71.

Gef.: N 22,76.

II. Analyse der bei der Reduktion erhaltenen Säure:

0,1252 g Subst.: 0,3122 g CO_2; 0,1297 g H_2O.

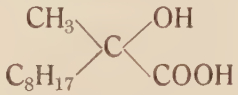
Für $C_9H_{18}O_2$:

Ber.: C 68,30; H 11,47.

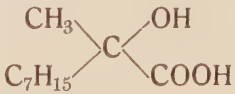
Gef.: C 68,01; H 11,59.

Verhalten der neu dargestellten Säuren bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

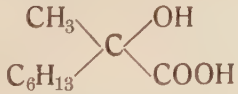
Die von mir neu dargestellten Oxysäuren:

1) 

— Methyl-oktyl-glykolsäure —

2) 

— Methyl-heptyl-glykolsäure —

3) 

— Methyl-hexyl-glykolsäure —

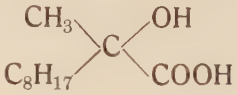
zeigen die Schmelzpunkte: 1) 41 °; 2) 38 °; 3) 36 °.

Bei der Desitllation derselben unter gewöhnlichem Druck erhielt ich Produkte, die mit den betreffenden Aus-

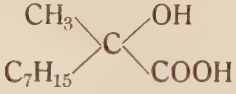
gangs-Säuren völlig übereinstimmten. Es wurde also die den tertiären α-Oxysäuren zukommende Eigenschaft bestätigt gefunden, daß sie bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unzersetzt überdestillieren, während primäre und sekundäre α-Oxysäuren hierbei zerfallen in Wasser und Laktide.

Zusammenfassung.

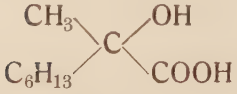
Es wurden im Verlaufe dieser Orbeit neu dargestellt die tertiären α-Oxysäuren:



Methyl-oktyl-glykolsäure.

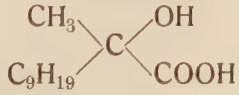


Methyl-heptyl-glykolsäure.



Methyl-hexyl-glykolsäure.

deren Formel, wie auch diejenige der



Methyl-nonyl-glykolsäure.

durch Darstellung einer Reihe von Derivaten bestätigt wurde.

Diese Säuren wurden durch verschiedene Versuche auf ihre Konstitution geprüft, aus denen sich ergab, daß es sich in der Tat um tertiäre α-Oxysäuren handelt.

Zunächst lag eine Bestätigung für diese Bezeichnung vor in den Bildungsweisen der Säuren aus den zugehörigen

Ketonen resp. den entsprechenden Nitrilen, aus denen sich durch Verseifung nur die tertiären Oxysäuren bilden können, während man bein Anwendung von Aldehyden durch Verseifung der entsprechenden Oxynitrile zu sekundären Säuren gelangt.

Auch aus der Untersuchung des Verhaltens dieser Oxysäuren beim Erhitzen ergibt sich ein Anhaltspunkt für ihre Konstitution als tertiäre α-Oxysäuren, da sie beim Erhitzen unzersetzt destillierten, während man beim Erhitzen primärer und sekundärer α-Oxysäuren Zerfall in Wasser und Laktide beobachtet.

Das Verhalten der Säuren bei der Oxydation lieferte die Bestätigung für ein weiteres Charakteristikum der tertiären α-Oxysäuren, insofern sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure das betreffende Ausgangsketon zurück bildete, während primäre α-Oxysäuren bei der Oxydation Aldehydsäuren und die Dikarbonsäuren, sekundäre dagegen Ketonsäuren liefern.

Für die Berechtigung der Bezeichnung dieser Oxysäuren als speziell α-Oxysäuren spricht das Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Es trat hierbei Abspaltung von Ameisensäure und Rückbildung des nach der Bildungsweise zugrunde liegenden Ketons ein, während z. B. β-Oxysäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure — wie beim Erhitzen für sich — in Wasser und Säuren der Akrylsäurereihe zerfallen.

Ferner war es möglich, eine der neu dargestellten Oxyfettsäuren zu der entsprechenden Fettsäure zu reduzieren.

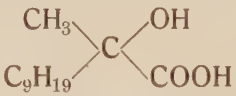
Schließlich war es noch möglich, bei einer der dargestellten Säuren, die sich, wie vermutet, als optisch inaktiv

erwiesen, eine Spaltung in ihre optischen Komponenten zu erzielen und zwar durch Darstellung der Strychninsalze, von denen das linksdrehende als am wenigsten wasserlöslich am schnellsten auskristallisierte und dann bei seiner Zerlegung linksdrehende Säure lieferte.

Bemerkung.
Nomenklatur betreffend.

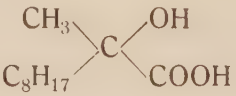
Da sich für die von Carette Compt. rend. 134, 478 dargestellte Verbindung in der Literatur verschiedene, von der in dieser Arbeit gewählten abweichende Bezeichnungen finden, so sind zur Erleichterung der Uebersicht im folgenden die von mir neu dargestellten Oxysäuren unter den verschiedenen Bezeichnungen angeführt.

Analog der für die genannte Verbindung



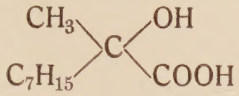
im Centralbl. 1902, 745 gewählten Bezeichnung als Methyl-nonyl-karbinol-karbonsäure resp. nach Richter, Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen neuste Auflage 1911, 2. Teil S. 2151 als β-Oxyundekan-β-karbonsäure, wären also die entsprechenden Bezeichnungen der von mir dargestellten Verbindungen folgende:

Für die Methyl-oktyl-glykolsäure der Formel



— Methyl- oktyl-karbinol-karbonsäure resp. β-Oxy-dekan-β-karbonsäure.

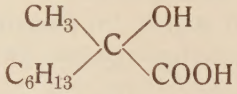
Für die Methyl-heptyl-glykolsäure der Formel:



entsprechend Methyl-heptyl-karbinol-karbonsäure resp. β-Oxy-nonan-β-karbonsäure.

und für die

Methyl-hexyl-glykolsäure der Formel:



resp. β-Oxy-oktan-β-karbonsäure.

Nach der hier u. a. zitierten Bezeichnung als β-Oxysäuren würde die Zusammenfassung der von mir neu dargestellten Säuren auf den ersten Blick dem Titel widersprechend erscheinen. Jedoch sind diese Säuren, wie schon aus ihrer Entstehung aus den Oxynitrilen hervorgeht, im Prinzip als α-Oxysäuren zu betrachten. Sie sind nur der in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen gebrauchten Nomenklatur nach als β-Oxysäuren zu bezeichnen, welche dieselben von dem jeweiligen Rest wie „undekan“ $C_{11}H_{23}$ bezw. „dekan“ $C_{10}H_{21}$ bezw. „nonan“ C_9H_{19} bezw. „oktan“ C_8H_{17} aus betrachtet.

Dem Vorschlage Meyer-Jakobsons entsprechend (Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer-Jakobson Band I 2, Seite 569, Oktober 1908) glaube ich diejenige Bezeichnungsweise für am vorteilhaftesten erachten zu sollen, welche die Beziehungen der vorstehend behandelten Säuren zur Glykolsäure betont.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung und unter Leitung des Direktors desselben, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Thoms, ausgeführt.

Ich nehme gern die Gelegenheit wahr, auch an dieser Stelle Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Thoms für seine stets bereitwillige Hilfe sowie für die vielfache Anregung, welche ich ihm verdanke, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1886 wurde ich, Hans Maehlmann, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehörigkeit, als Sohn des Apothekenbesitzers Dr. phil. J. Maehlmann zu Emden geboren. Nach neunjährigem Besuch des Kgl. Wilhelmsgymnasiums meiner Heimatstadt verließ ich dasselbe Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife und widmete mich dann, um die Apotheke meines Vaters übernehmen zu können, dem Apothekerberuf. Nach Absolvierung meiner Lehrzeit in Hildesheim bestand ich dort im März 1907 das pharmazeutische Vorexamen und war dann in verschiedenen Apotheken praktisch tätig. Hierauf bezog ich Ostern 1908 die Universität Freiburg, später München, bestand im Dezember 1910 das Pharmazeutische Staatsexamen. Ich setzte dann meine Studien in Freiburg fort und bezog im Sommer 1911 zwecks Promotion die Universität Berlin, wo ich am 31. Juli 1913 die Promotionsprüfung bestand.